



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09071609 A**(43) Date of publication of application: **18 . 03 . 97**

(51) Int. Cl.

**C08F 6/22**(21) Application number: **07250062**(22) Date of filing: **05 . 09 . 95**(71) Applicant: **mitsubishi rayon co ltd**(72) Inventor: **ITO TAKAAKI  
TORITANI AKIHIRO****(54) RECOVERY OF POLYMER****(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for recovering efficiently polymer particles of a narrow range of particle size distribution from a polymer latex by making the polymer latex contact with an aqueous solution of a coagulant in a piston-flow path and flow through the path in condition of a laminar flow to obtain coagulated slurry, and stirring the slurry at a specific temperature.

**SOLUTION:** This method makes a polymer latex obtained

by emulsion polymerization (e.g. latex of polybutadiene, butadiene-styrene copolymer, etc.) contact with an aqueous solution of a coagulant such as an inorganic or organic acid (salt) in a path that causes a piston flow in coagulating equipment, and the mixture flow through the path in the coagulating equipment in laminar flow condition of Reynolds number of  $\leq 1000$  to form coagulated slurry, and then agitates the slurry in an agitating vessel at a temperature higher than the coagulating temperature in the coagulating equipment.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

*There is no copy right*

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-71609

(43) 公開日 平成9年(1997)3月18日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 6/22	M F K		C 0 8 F 6/22	M F K

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-250062

(22) 出願日 平成7年(1995)9月5日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72) 発明者 伊藤 陸明

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社大竹事業所内

(72) 発明者 鳥谷 明弘

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社大竹事業所内

(74) 代理人 弁理士 吉沢 敏夫

(54) 【発明の名称】 重合体の回収方法

(57) 【要約】

【課題】 乳化重合で得られた重合体ラテックスから狭い粒度分布を有する重合体の回収方法の提供。

【解決手段】 ピストン流れを生じさせる凝析装置内の流路で、乳化重合で得られた重合体ラテックスと凝固剤水溶液とを接触させた後、レイノルズ数1000以下の層流状態で該凝析装置内の流路を流して凝析スラリーを形成させ、次いでその凝析スラリーを攪拌槽内で該凝析装置内の凝析温度よりも高い温度で攪拌する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ピストン流れを生じさせる凝析装置内の流路で、乳化重合で得られた重合体ラテックスと凝固剤水溶液とを接触させた後、レイノルズ数1000以下の層流状態で該凝析装置内の流路を流して凝析スラリーを形成させ、次いでその凝析スラリーを攪拌槽内で該凝析装置内の凝析温度よりも高い温度で攪拌することを特徴とする重合体の回収方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、重合体の回収方法に関し、より詳しくは乳化重合で得られた重合体ラテックスを凝析・凝集させて重合体粒子を回収する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】乳化重合で得られる重合体ラテックスから重合体を回収する方法として、安定状態にあるラテックスに酸または塩等の電解質を加えるか、またはその逆の操作を行って、重合体を凝固させた後、脱水、乾燥を行い、粉末状の樹脂を得る方法が一般的によく用いられている。

【0003】この凝固工程に要求される重要なことは、凝固以降の工程における凝固物の滞積、閉塞などのトラブルを防ぎ、安定した工業生産を行えるような粉体特性の優れた重合体粒子を生成させることである。

【0004】粉体特性の優れた重合体粒子を得る方法として、例えば緩凝析により重合体ラテックスを球状粒子として取り出す方法（特公平3-51728号公報、特開昭5-320221号公報）や、分散媒に不溶で、かつ重合体の貧溶媒である有機液体を加えて攪拌することにより重合体粒子を得る方法（特開昭62-149726号公報、特開昭62-115032号公報）などがある。

【0005】これらの新技術により、粒度分布が狭く粉体特性が向上した重合体粒子が得られるようになったが、前者の方法で得られるゴム含有率が低く最低造膜温度が高い重合体とゴム分含有率が高く最低造膜温度が低い重合体の凝集粒子を比較すると、ゴム含有率が低く最低造膜温度が高い重合体の凝集粒子は嵩比重が低く湿粉水分率が高くなるという欠点があり、一方、後者の方法では、前者と逆にゴム含有率が高く最低造膜温度が低い重合体を用いると、有機液体が重合体のゴム部に浸透し、大量の有機液体を用いないと粉体特性の優れた重合体粒子が得られないという欠点がある。このため前述した技術では、重合体ラテックスの種類によっては十分な凝析効果が得られず、その方法の使用が制限されているのが現状である。

【0006】また、従来の凝固技術として、攪拌翼を備えた1基または2基以上の凝固槽中で高分子ラテックスと凝固剤またはその水溶液を混合し、重合体粒子の凝集

を進行させて重合体粒子を回収する方法が用いられているが（特開昭60-26006号公報）、この方法では、凝固槽中で凝集と破壊が同時に進行し、凝集速度、すなわち粒子径のコントロールが極めて難しいという欠点がある。一方、この方法に対して滞在時間をコントロールするために二重管のみからなる装置を用いる方法も提案されているが（特開昭58-174401号公報）、粒径の揃った凝集体が得られにくいという欠点がある。

## 10 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述した如き状況に鑑み鋭意検討を進めた結果、重合体ラテックスの凝集初期にはブラウン凝集と乱流凝集が支配的であり、凝集中期以降には剪断による破壊が支配的になることが究明され、そこで凝集の初期と中期以降を分離し、独立にコントロールすることにより、乳化重合で得られる全ての種類の重合体ラテックスを同じ様な粒度分布を有する重合体粒子に凝集させ得ることを見出し、本発明を完成した。

20 【0008】すなわち、本発明は、ピストン流れを生じさせる凝析装置内の流路で、乳化重合で得られた重合体ラテックスと凝固剤水溶液とを接触させた後、レイノルズ数1000以下の層流状態で該凝析装置内の流路を流して凝析スラリーを形成させ、次いでその凝析スラリーを攪拌槽内で該凝析装置内の凝析温度よりも高い温度で攪拌することを特徴とする重合体の回収方法にある。

## 【0009】

30 【発明の実施の形態】以下、詳細に説明する。本発明の特徴は、ピストン流れを生じさせる凝析装置内で、剪断の影響を少なくするために、該凝析装置内を層流に保って重合体ラテックスと凝固剤を接触させることにより、重合体ラテックスを凝析させ、次いでその得られた凝析スラリーを攪拌槽で剪断による破壊と固化、そして攪拌による粒径のコントロールを行い、粒度分布の狭い重合体粒子を得るようにしたことである。この方法を用いることにより乳化重合で得られるすべての重合体ラテックスから粒度分布の狭い重合体粒子を連続して得ることができる。

40 【0010】本発明において用いられる重合体ラテックスについては特に限定されず、乳化重合で得られたものが使用できる。その例としては、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（ABS樹脂）、メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン共重合体（MBS樹脂）、アクリル酸エステル-アクリロニトリル-スチレン共重合体（AAS樹脂）、メチルメタクリレート-ブチルアクリレート-スチレン-メチルメタクリレートの多段重合体等のラテックスが挙げられるが、これらに限定されない。

50 【0011】また、本発明において用いられる凝固剤は

特に限定されず、公知のものを使用できる。凝固剤の例としては、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸、ギ酸、酢酸等の有機酸、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム等の無機塩、酢酸カルシウム、酢酸アルミニウム等の有機酸塩等があげられる。

【0012】本発明の重合体の回収方法は、上記の重合体ラテックスと凝固剤水溶液を用いて実施され、まず、凝析装置において重合体ラテックスと凝固剤水溶液を接触させる。使用される凝析装置としては、ピストン流れを生じさせるものであり、例えば重合体ラテックス供給管と凝固剤水溶液供給管の2重管からなる管状凝析装置、凝固剤水溶液流中に浸漬した多数の細管ノズルから重合体ラテックスを吐出させるノズル凝析装置等を挙げることができる。

【0013】凝析装置で重合体ラテックスを凝析するにあたっては、凝析装置内流路でのレイノルズ数が1000以下の層流となる状態で重合体ラテックスと凝固剤水溶液を接触させることが重要である。レイノルズ数が1000を超える状態で重合体ラテックスと凝固剤水溶液を接触させると凝析装置内で乱流凝集が起り、狭い粒度分布を有する重合体粒子の回収が困難となる。

【0014】なお、本発明というレイノルズ数とは、下記式

$$Re = D < v > \rho / \mu$$

(式中、 $Re$ はレイノルズ数、 $D$ は円管の直径、 $< v >$ は断面平均流速、 $\rho$ は流体の密度、 $\mu$ は流体の粘度を示す。)で求められる値をいい、本発明においてはレイノルズ数1000以下を層流状態とした。

【0015】凝析装置に供給される重合体ラテックスと凝固剤水溶液の供給速度については、重合体ラテックスの種類や濃度に依存するため一概に定めることができないが、重合体ラテックスが凝析装置内の重合体ラテックス供給口から出る速度(重合体ラテックス流量)と凝固剤水溶液が凝析装置内を流れる速度(凝固剤水溶液流量)、重合体ラテックスと凝固剤水溶液が混合された後の凝析スラリーが凝析装置内を流れる速度(凝析スラリー流量)をそれぞれ等しくすることが好ましい。

【0016】凝析装置での凝析温度は、重合体ラテックスの種類および濃度により一概には決められないが、10~90℃であり、また凝析時間は2秒~10分である。

【0017】このようにして凝析装置を出た凝析スラリーは、撹拌槽に送られる。使用される撹拌槽は特に限定されるものではないが、槽内にタービン、プロペラ、アンカー等の撹拌手段を有する2基以上の連続型混合槽がよく使用されるが、これ以外に2室以上に分画され、各室に撹拌装置を備えた筒状容器等でもよい。または1基の凝集槽を用い、第1工程終了後第2段以降の工程を行うパッチ式の混合槽でもよい。

【0018】撹拌槽においては、凝析装置で得られた凝

析スラリーを撹拌機で撹拌し、撹拌によって生じる剪断力による破壊と粒径のコントロールを行い、狭い粒度分布を有する重合体粒子を形成させる。

【0019】この場合、撹拌槽における温度は、凝析装置での凝析温度よりも高くして行う必要がある。撹拌槽の温度が凝析装置の凝析温度より低い場合は、本発明が目的とする狭い粒度分布を有する重合体粒子の回収が困難となる。

【0020】以上の操作により、乳化重合で得られる重合体ラテックスの種類にかかわらず、乾燥粒子の90%以上が粒径0.1~1.0mmの範囲にはいる重合体粒子を得ることができる。

【0021】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。なお、実施例中の%は重量%を示す。

【0022】[実施例1] 内径3cmφ、長さ50cmの円管中に25℃の凝固剤水溶液(硫酸濃度0.004%)を1.0cm/秒の流速で流した。一方、この凝固剤水溶液と並流して25℃の重合体ラテックス(ブタジエンとスチレンの共重合体にメチルメタクリレートとスチレンの混合物をグラフト重合させたブタジエン57%、スチレン30%およびメチルメタクリレート13%を含有する重合体ラテックス。固形分濃度27.4%。)を孔径0.5mmφのノズルより、ラテックス流出速度1.0cm/秒の速度で凝固剤水溶液中に流出させた(円管内のレイノルズ数=1.28)。

【0023】次いで、その得られた凝析スラリーを、翼径7cm×6枚のタービン翼を備えた第1連続撹拌槽(5リットル)に移送し、操作温度75℃、回転数200rpmで撹拌して凝集させた。次いで、第1連続撹拌槽で凝集を進行させた重合体スラリーを、第1連続撹拌槽に備え付けたものと同型のタービン翼を備えてなる第2連続撹拌槽に供給し、操作温度85℃、撹拌回転数200rpmで凝集を完結させた。

【0024】第2連続撹拌槽を出たスラリーは水洗した後、遠心分離機で脱水して湿粉(水分率25.7%)とし、その湿粉を乾燥機で乾燥させて粉状の重合体を得た。この重合体についての粒度分布の測定結果を表1に示す。

【0025】なお、実施例における粒度分布の測定は、日本工業規格(JIS 第408号)によって規定されている標準試験篩を用いて行った。試料は乾燥重合体を2g使用し、篩別時間は10分であった。

【0026】

【表1】

5

J I S目開き (mm)	網 上 (%)
2. 0 0 0	1. 0
0. 8 5 0	1 0. 8
0. 5 0 0	2 2. 8
0. 3 0 0	2 3. 9
0. 2 1 2	3 2. 9
0. 1 0 6	6. 1
0. 0 7 5	2. 3
0. 0 6 3	0. 2

【0027】〔実施例2〕内径3cmφ、長さ50cmの円管中に25℃の凝固剤水溶液（硫酸マグネシウム、濃度0.064%）を1.0cm/秒の流速で流した。一方、この凝固剤水溶液と並流して25℃の重合体ラテックス（メチルメタクリレートにブチルメタクリレートとスチレンを共重合させ、さらにその上にメチルメタクリレートをグラフト重合させた、ブチルアクリレート30%、スチレン25%およびメチルメタクリレート45%を含有する重合体ラテックス。固形分濃度12%。）を孔径0.5mmφのノズルより、ラテックス流出速度1.0cm/秒で凝固剤水溶液中に流出させた（円管内のレイノズル数=1.30）。

【0028】次いで、その得られた凝析スラリーを、翼径7cm×6枚のタービン翼を備えた第1連続攪拌槽（5リットル）に移送し、操作温度85℃、回転数200rpmで攪拌して凝集させた。次いで、第1連続攪拌\*

6

\*槽で凝集を進行させた重合体スラリーを、第1連続攪拌槽に備え付けたものと同型のタービン翼を備えてなる第2連続攪拌槽に供給し、操作温度90℃、攪拌回転数200rpmで凝集を完結させた。

【0029】第2連続攪拌槽を出たスラリーは水洗した後、遠心分離機で脱水して湿粉（水分率34.6%）とし、その湿粉を乾燥機で乾燥させて粉状の重合体を得た。この重合体についての粒度分布の測定結果を表2に示す。

10 【0030】

【表2】

J I S目開き (mm)	網 上 (%)
2. 0 0 0	0. 9
0. 8 5 0	9. 8
0. 5 0 0	2 1. 1
0. 3 0 0	2 9. 7
0. 2 1 2	2 4. 4
0. 1 0 6	1 3. 9
0. 0 7 5	0. 1
0. 0 6 3	0. 1

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、種々の重合体ラテックスから狭い粒度分布を有する重合体粒子を効率よく回収することができる。

30